

PCT

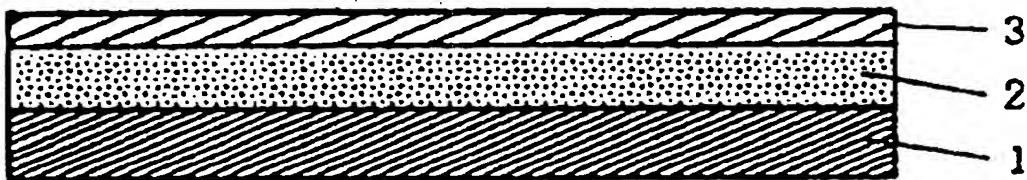
世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C09J 7/02, B32B 5/18	A1	(11) 国際公開番号 WO00/18848
		(43) 国際公開日 2000年4月6日 (06.04.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05347		(81) 指定国 KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(22) 国際出願日 1999年9月29日 (29.09.99)		添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平10/278952 特願平11/255098	JP JP	1998年9月30日 (30.09.98) 1999年9月9日 (09.09.99)
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION)[JP/JP] 〒567-0041 大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 Osaka, (JP)		
(72) 発明者 ; および		
(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 木内一之(KIUCHI, Kazuyuki)[JP/JP] 大島俊幸(OSHIMA, Toshiyuki)[JP/JP] 村田秋桐(MURATA, Akihisa)[JP/JP] 有満幸生(ARIMITSU, Yukio)[JP/JP] 〒567-0041 大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)		

(54)Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET EXFOLIATIVE WITH HEAT

(54)発明の名称 热剥離型粘着シート



(57) Abstract

A pressure-sensitive adhesive sheet exfoliative with heat having, on at least one side of a substrate, a thermally expandable layer containing thermally expandable microspheres and an adhesive layer containing an adhesive material, wherein the substrate has good thermal resistance and elasticity. The inventive adhesive sheet is advantageous in that, when a body having a sheet adhered thereon is cut, the use of the inventive sheet results in a high operability and workability in an exfoliation and recovery step, since pieces formed by cutting can hold a satisfactory distance from one another and are resistant to a heat treatment applied for expanding the thermally expandable layer.

基材の少なくとも一方の面に、熱膨張性微小球を含む熱膨張性層と粘着物質を含む粘着層が設けられた熱剥離型粘着シートであって、前記基材が耐熱性及び伸縮性を有する熱剥離型粘着シートは、被着体の切断加工により形成された切断片間に十分な間隔を形成、確保でき、しかも熱膨張性層を膨張させる際の加熱処理に耐え得るので、切断片の剥離、回収工程における操作性及び作業性を高めることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

A E	アラブ首長国連邦	D M	ドミニカ	K Z	カザフスタン	R U	ロシア
A L	アルバニア	E E	エストニア	L C	セントルシア	S D	スードン
A M	アルメニア	E S	スペイン	L J	リヒテンシュタイン	S E	スウェーデン
A T	オーストリア	F I	フィンランド	L K	スリ・ランカ	S G	シンガポール
A U	オーストラリア	F R	フランス	L R	リベリア	S I	シリヴェニア
A Z	オゼルバイジャン	G A	ガボン	L S	レント	S K	スロヴァキア
B A	ボスニア・ヘルツェゴビナ	G B	英國	L T	リトアニア	S L	シエラ・レオネ
B B	バルバドス	G D	グレナダ	L U	ルクセンブルグ	S N	セネガル
B E	ベルギー	G E	グルジア	L V	ラトヴィア	S Z	スウェーデン
B F	ブルガリア・ファン	G H	ガーナ	M A	モロッコ	T D	チード
B G	ブルガリア	G M	ガンビア	M C	モナコ	T G	トーゴー
B I	ベナン	G N	ギニア	M D	モルドバ	T J	タジキスタン
B R	ブラジル	G W	ギニア・ビサオ	M G	マダガスカル	T Z	タンザニア
B Y	ベラルーシ	G R	ギリシャ	M K	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	T M	トルクメニスタン
C A	カナダ	H R	クロアチア	共和国		T R	トルコ
C C F	中央アフリカ	H U	ハンガリー	M L	マリ	T T	トリニダッド・トバゴ
C C G	コンゴー	I D	インドネシア	M N	モンゴル	U A	ウクライナ
C H	イスス	I E	アイルランド	M R	モーリタニア	U G	ウガンダ
C I	コートジボアール	I L	イスラエル	M W	マラウイ	U S	米国
C M	カムルーン	I N	インド	M X	メキシコ	U Z	ウズベキスタン
C N	中国	I S	アイスランド	N E	ニジェール	V N	ヴィエトナム
C R	コスタ・リカ	J P	日本	N L	オランダ	Y U	ユーロースラビア
C U	キューバ	K E	ケニア	N O	ノルウェー	Z A	南アフリカ共和国
C Y	キプロス	K G	キルギスタン	N Z	ニューアジーランド	Z W	ジンバブエ
C Z	チエニコ	K P	北朝鮮	P L	ポーランド		
D E	トイジ	K R	韓国	P T	ポルトガル		
D K	デンマーク			R O	ルーマニア		

## 明細書

## 熱剥離型粘着シート

## 5 技術分野

本発明は、加熱処理により被着体から容易に剥離できる熱剥離型粘着シートに関する。

## 背景技術

10 半導体ウェハや積層コンデンサシートなどの被切断体を所定寸法の切断片に切断する際、被切断体に貼着して、切断されたチップ等の切断片を容易に剥離回収するための粘着シートとして、プラスチックなどの高弾性フィルム又はシート基材上に発泡剤を含む感圧粘着剤層を設けた熱剥離型粘着シートが知られている（特公昭50-13878号公報、特公昭51-24534号公報、特開昭56-61468号公報、特開昭56-61469号公報、特開昭60-252681号公報など）。この熱剥離型粘着シートは、被着体の切断加工に耐える粘着保持力と、形成された切断片の容易な剥離回収との両立を図ったものである。すなわち、この粘着シートは、被着体との貼着時には高い粘着性を有する一方、切断片の回収時には、加熱により発泡性感圧粘着剤層が発泡乃至膨張して感圧粘着剤層の表面が凹凸状に変化し、被着体との粘着面積の減少により粘着力が低下又は喪失するため、前記切断片を容易に剥離することができるという特徴を有する。

しかし、上記の熱剥離型粘着シートでは、被着体を切断加工した際の切断片間の間隔が密である。そのため、例えば、電子部品の製造工程において、表面のIC回路の損傷を防ぐために半導体チップの側面を掘んで剥離回収するピックアップ回収方式や、セラミック粉末を保形するためのバインダを介した形成チップの再粘着を防止した積層コンデンサチップの回収方式等、切断片間に隙間を生じさせる必要のある切断片回収方式に適用することは困難である。

したがって、本発明の目的は、被着体の切断加工により形成された切断片間に十分な間隙を形成、確保でき、しかも熱膨張性層を膨張させる際の加熱処理に耐

え得る熱剥離型粘着シートを提供することにある。

本発明の他の目的は、被着体の切断加工により形成された切斷片の剥離、回収工程における操作性及び作業性を高めることのできる熱剥離型粘着シートを提供することにある。

5

### 発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、基材の表面に熱膨張性層を備えている熱剥離型粘着シートにおいて、基材を特定の物性を有するフィルム又はシートで構成すると、被着体の切断加工後、切斷片間に十分な間隔を形成できるとともに、加熱処理により変形することができることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、基材の少なくとも一方の面に、熱膨張性微小球を含む熱膨張性層と粘着物質を含む粘着層が設けられた熱剥離型粘着シートであって、前記基材が耐熱性及び伸縮性を有する熱剥離型粘着シートを提供する。

15

### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の熱剥離型粘着シートの一例を示す概略断面図である。図2は、本発明の熱剥離型粘着シートの他の例を示す概略断面図である。図3及び図4は、図1の熱剥離型粘着シートの使用状態を示す説明図である。

20

図中、符号1は基材、2は熱膨張性粘着層、3はセパレータ、4は粘着層、5は被着体、6は切斷線、7は切斷片を表す。

### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態を、必要に応じて図面を参照にしつつ、詳細に説明する。図1は本発明の熱剥離型粘着シートの一例を示す概略断面図である。

この例では、基材1の一方の面に、熱膨張性粘着層2が設けられ、さらにその上にセパレータ3が積層されている。

基材1は、熱膨張性粘着層2等の支持体となるものであり、伸縮機能と、熱膨張性粘着層2の加熱処理により機械的物性を損なわない程度の耐熱性とを有する

材料で構成されている。このような材料として、例えば、熱安定剤含有軟質塩化ビニルフィルム若しくはシート、伸縮性ポリエステルフィルム若しくはシート、軟質ポリオレフィンフィルム若しくはシート、ゴム系ポリマーシート、又は前記基材材料からなる多層フィルム若しくはシートなどが挙げられる。なお、基材 1  
5 は、被着体の切断の際に用いるカッターなどの切断手段に対して切断性を有しているのが好ましい。

前記熱安定剤含有軟質塩化ビニルフィルム若しくはシートにおける熱安定剤としては、二塩基性ステアリン酸鉛、ステアリン酸鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの金属石鹼；ジアルキルスズジラウレート、ジアルキルスズスマレート、ジアルキルスズメルカプトイドなどの有機スズ化合物；三塩基性硫酸鉛、酸化鉛、二塩基性亜リン酸鉛、オルトケイ酸鉛などの無機塩；エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物などが例示される。なかでも、金属石鹼、有機スズ化合物が好ましい。

これらの熱安定剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。熱安定剤を2種以上併用する場合の好ましい組み合わせとしては、例えば、ジアルキルスズジラウレートとジアルキルスズスマレートとの組み合わせ、ステアリン酸亜鉛とステアリン酸バリウムとの組み合わせ、ステアリン酸カルシウムとステアリン酸亜鉛と必要に応じてエポキシ化大豆油との組み合わせなどが挙げられる。

熱安定剤の添加量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、例えば0.5  
20 ~10重量部、好ましくは1~5重量部程度である。前記軟質塩化ビニルフィルム又はシートには、熱安定剤に加えて、亜リン酸エステル（トリフェニル亜リン酸エステルなど）等のキレータを添加するのが好ましい。キレータの添加量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、例えば0.1~3重量部、好ましくは0.3~1.5重量部程度である。また、軟質塩化ビニルフィルム又はシートには、他の安定剤、例えば、アルキルフェノール類（2,6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾールなど）等の抗酸化剤、ベンゾトリシアゾール〔2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリシアゾールなど〕等の紫外線吸収剤などが添加されていてもよい。

前記熱安定剤含有軟質塩化ビニルフィルム又はシートを構成する樹脂には、塩

化ビニルの単独重合体のほか、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルー  
エチレン共重合体、塩化ビニループロピレン共重合体、塩化ビニルーアクリル酸  
エステル共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルーアクリ  
ロニトリル共重合体、塩化ビニルーマレイン酸エステル共重合体、EVA（エチ  
5 レンー酢酸ビニル共重合体）一塩化ビニルグラフト共重合体、ポリウレタンー塩  
化ビニルグラフト共重合体などの塩化ビニル共重合体も含まれる。なお、熱安定  
剤を含まない非耐熱性軟質塩化ビニルフィルム又はシートを基材に用いた場合に  
は、粘着シートの加熱処理により基材が変形し、粘着シート自体の表面平滑性が  
損なわれ、ひいては切断片回収等の作業性が著しく低下する。

10 前記伸縮性ポリエステルフィルム若しくはシートとしては、飽和ポリエステル  
(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど)と、  
変性ポリオレフィン(例えば、アクリル酸変性ポリエチレン、アクリル酸変性ポ  
リプロピレンなどの酸変性ポリオレフィン:エポキシ変性ポリオレフィンなど)  
又はゴム系ポリマー(例えば、エチレンープロピレンゴム、ポリエステルエラス  
15 トマー、エチレンーアクリルゴムなどの熱可塑性エラストマーなど)等とのブレ  
ンド;ポリエチレンナフタレートなどで構成されたフィルム又はシートが例示さ  
れる。なお、伸縮性を有しない通常のポリエチレンテレフタレートフィルムなどを  
基材として用いた場合には、被着体の切断後、切断片間に十分な間隙を形成、  
確保することが困難である。

20 前記軟質ポリオレフィンフィルム若しくはシートとしては、ポリプロピレンなどからなるハードセグメントと、エチレンープロピレン共重合体などからなるソ  
フトセグメントとを有する樹脂で構成されたフィルム又はシート;軟質のポリエ  
チレンからなるフィルム又はシートなどが挙げられる。

前記ゴム系ポリマーシートを構成するゴム系ポリマーとしては、天然ゴム、イ  
25 ソブレンゴム、ブタジエンゴム、1, 2-ボリブタジエン、クロロブレンゴム、  
スチレンーブタジエンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレンープロピレン  
ゴム、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、  
ウレタンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、多硫化ゴム、塩素化ポリエチレン、  
熱可塑性エラストマー(例えば、スチレン系、ポリウレタン系、ポリエステ

ル系、フッ素ポリマー系、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなど)などが挙げられる。これらの中でも、例えば、アクリル酸アルキルエステル-2-クロロエチルビニルエーテル共重合体、アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合エラストマー、エチレン-アクリル酸エステル共重合体などのアクリルゴム;ジメチルシロキサン系、メチルビニルシロキサン系、メチルフェニルビニルシロキサン系、メチルウルオロアルキル系シリコーンゴムなどのシリコーンゴム;ヘキサフルオロプロベン-フッ化ビニリデン共重合体、ヘキサフルオロプロベン-フッ化ビニリデン-四フッ化エチレン共重合体、四フッ化エチレン-プロピレン共重合体、四フッ化エチレン-バーフルオロメチルビニルエーテル共重合体などのフッ素ゴムなどを用いる場合が多い。なお、上記基材1を構成するポリマーは架橋体であってよい。

基材1は前記基材材料の単層体であってもよく、また前記基材材料を適宜に組み合わせた多層体であってもよい。適宜な基材材料を組み合わせた多層体とすることにより、基材への機械的剛性の付与、基材の耐熱性の向上、熱膨張性粘着層2や後述の粘着層4との密着性の向上、被着体の切断工程における作業性の向上等を図ることができる。

基材1を構成するフィルム又はシートの引っ張り破断時の伸び率[JIS K 7113(シート)又はJIS K 7127(フィルム)に準拠]は、被着体切断後の切断片間の間隔の拡張性の点から、通常10%程度以上、好ましくは250%程度以上である。前記破断伸び率の上限は、特に限定されないが、被着体の自重で垂れなくするため、好ましくは1000%、さらに好ましくは800%程度である。

基材1の厚みは、被着体への貼着、被着体の切断、切断片の剥離、回収などの各工程における操作性や作業性を損なわない範囲で適宜選択できるが、一般には $10\mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ 程度である。基材1の表面は、隣接する層との密着性、保持性などを高めるため、慣用の表面処理、例えば、クロム酸処理、オゾン暴露、火炎暴露、高圧電撃暴露、イオン化放射線処理等の化学的又は物理的処理、下塗り剤(例えば、後述する粘着物質)によるコーティング処理等が施されていてもよ

い。

熱膨張性粘着層2は、粘着性を付与するための粘着物質、及び熱膨張性を付与するための熱膨張性微小球を含んでいる。なお、図1の例では、1つの層（熱膨張性粘着層2）が粘着性及び熱膨張性の2つの機能を具備しているが、本発明においては、これら2つの機能を分離させ、粘着性を有する粘着層と熱膨張性を示す熱膨張性層とを設けてもよい。例えば、基材の少なくとも一方の面に、熱膨張性微小球を含む熱膨張性層と、粘着物質を含む粘着層とをこの順序で形成してもよい。本明細書では、特に明記しない限り、熱膨張性粘着層を熱膨張性層及び粘着層の何れの概念にも含めて説明する。

前記粘着物質としては、慣用の粘着剤（又は接着剤）を使用できるが、一般的には、熱賦活性粘着剤、水又は有機溶剤賦活性粘着剤、感圧粘着剤などが用いられる。

熱賦活性粘着剤としては、ホットメルト系粘着剤や、低融点の熱溶融性樹脂を含有し、常温では粘着力が弱いものの加熱により強い粘着力が発現する熱時感圧粘着剤（例えば、特開昭56-13040号公報、特公平2-50146号公報等参照）などが挙げられる。

また、感圧粘着剤としては、例えば、ゴム系感圧粘着剤、アクリル系感圧粘着剤、スチレンー共役ジエンプロック共重合体系感圧粘着剤、シリコーン系感圧粘着剤、紫外線硬化型感圧粘着剤、低融点（特に、融点200°C以下の）熱融解性樹脂を配合したクリープ特性改良型感圧粘着剤などが挙げられる（例えば、特開昭56-61468号公報、特開昭61-174857号公報、特開昭63-17981号公報、特開昭56-13040号公報等参照）。

前記ゴム系感圧粘着剤としては、天然ゴムや各種合成ゴムをベースポリマーとした感圧粘着剤、ジメチルポリシロキサンで代表されるシリコーンゴムをベースポリマーとした感圧粘着剤などが挙げられる。

アクリル系感圧粘着剤としては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル（例えば、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、s-ブチルエステル、t-ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエ

ステル、2-エチルヘキシルエステル、イソオクチルエステル、イソデシルエス  
テル、ドデシルエステル、トリデシルエステル、ペンタデシルエステル、ヘキサ  
デシルエステル、ヘプタデシルエステル、オクタデシルエステル、ノナデシルエ  
ステル、エイコシルエステルなどのC<sub>1-20</sub>アルキルエステルなど)、及び(メ  
5 タ)アクリル酸シクロアルキルエステル(例えば、シクロベンチルエステル、シ  
クロヘキシルエステルなどのC<sub>3-20</sub>シクロアルキルエステルなど)の1種又は  
2種以上を単量体成分として用いたアクリル系重合体(単独重合体又は共重合  
体)をベースポリマーとする感圧粘着剤などが例示できる。

また、アクリル系感圧粘着剤として、前記(メタ)アクリル酸アルキルエス  
テル(又はシクロアルキルエステル)と、粘着特性の改質等を目的とする他の単量  
体との共重合体をベースポリマーとする感圧粘着剤を使用することもできる。前  
記他の単量体(コモノマー)として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カル  
ボキシエチルアクリレート、カルボキシベンチルアクリレート、イタコン酸、マ  
レイン酸、フマル酸、クロトン酸などのカルボキシル基含有モノマー；無水マレ  
10 イン酸、無水イコタン酸などの酸無水物モノマー；(メタ)アクリル酸2-ヒド  
ロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロビル、(メタ)アクリル  
酸4-ヒドロキシブチルなどのヒドロキシル基含有モノマー；スチレンスルホン  
酸、アリルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスル  
ホン酸、(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸などのスルホン酸基含有モ  
15 ノマー；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどのリン酸基含有モ  
ノマー；(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-メ  
チロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロールプロパン(メタ)アクリルア  
ミドなどの(N-置換)アミド系モノマー；(メタ)アクリル酸アミノエチル、  
20 (メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチルなどの(メタ)アクリル酸ア  
ルキルアミノアルキル系モノマー；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メ  
タ)アクリル酸エトキシエチルなどの(メタ)アクリル酸アルコキシアルキル系  
モノマー；N-シクロヘキシルマレイミド、N-イソプロビルマレイミドなどの  
マレイミド系モノマー；N-メチルイタコンイミド、N-エチルイタコンイミド  
25 などのイタコンイミド系モノマー；N-(メタ)アクリロイルオキシメチレンス

クシンイミド、N-(メタ)アクリロイル-6-オキシヘキサメチレンスクシンイミドなどのスクシンイミド系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、N

ービニルビロリドン、メチルビニルビロリドン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ

5 アクリレート系モノマー；(メタ)アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有アクリル系モノマー；(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコールなどのグリコール系アクリルエステルモノマー；(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、フッ素(メタ)アクリレート、シリコーン(メタ)アクリレートなどの、複素環、ハロゲン原子、ケイ素原子など有するアクリル酸エステル系モノマー；ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレートなどの多官能モノマー；イソブレン、ブタジエン、イソブチレンなどのオレフィン系モノマー；ビニルエーテルなどのビニルエーテル系モノマー等が挙げられる。これらの単量体は1種又は2種以上使用できる。

20 上記の粘着物質の中でも、被着体との貼着操作の簡便性の点から、感圧粘着剤が好ましい。なお、上記の例のように、粘着物質と熱膨張性微小球とが同一の層に含まれている場合には、加熱時の熱膨張性微小球の発泡又は膨張をできるだけ拘束しない粘着物質を選択して使用するのが望ましい。上記粘着物質は、単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。

25 粘着層には、粘着性物質のほかに、架橋剤(例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤など)、粘着付与剤(例えば、ロジン誘導体樹脂、ポリテルベン樹脂、石油樹脂、油溶性フェノール樹脂など)、可塑剤、充填剤、老化防止剤などの適宜な添加剤を配合してもよい。

熱膨張性微小球としては、例えば、イソブタン、プロパン、ペンタンなどの加

熱により容易にガス化して膨張する物質を、弹性を有する殻内に内包させた微小球であればよい。前記殻は、通常、熱可塑性物質、熱溶融性物質、熱膨張により破裂する物質などで形成される。前記殻を形成する物質として、例えば、塩化ビニリデンーアクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスルホンなどが挙げられる。熱膨張性微小球は、慣用の方法、例えば、コアセルベーション法、界面重合法などにより製造できる。熱膨張性微小球として、例えば、マイクロスフェア〔商品名、松本油脂製薬（株）製〕などの市販品を利用することもできる

熱膨張性微小球の平均粒径は、分散性や薄層形成性などの点から、例えば1～50 $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。また、熱膨張性微小球としては、加熱処理により粘着物質を含む粘着層の粘着力を効率よく低下させるため、体積膨張率が5倍以上、特に10倍以上となるまで破裂しない適度な強度を有するものが好ましい。なお、低い膨張率で破裂する熱膨張性微小球を用いた場合や、マイクロカプセル化されていない熱膨張剤を用いた場合には、粘着層と被着体との粘着面積が十分には低減されず、良好な剥離性が得られにくい。

熱膨張性微小球の使用量は、その種類によっても異なるが、熱膨張性粘着層2を形成するベースポリマー100重量部に対して、例えば10～200重量部、好ましくは25～125重量部である。なお、熱膨張性層と粘着層とを分離して形成する場合には、熱膨張性微小球の使用量は、熱膨張性層全体に対して、例えば10～98重量%、好ましくは15～95重量%程度である。

熱膨張性粘着層2は、例えば、粘着性物質、熱膨張性微小球、及び必要に応じて溶媒を含むコーティング液を基材1上に塗布する方式、適当なセパレータ（剥離紙など）上に前記コーティング液を塗布して熱膨張性粘着層を形成し、これを基材1上に転写（移着）する方法など、慣用の方法により形成できる。

熱膨張性層と粘着層とを分離して形成する場合には、熱膨張性層は、例えば、熱膨張性微小球と結合剤とを含むコーティング液を基材1上に塗布することにより形成できる。前記結合剤としては、熱膨張性微小球の発泡又は膨張を許容するゴム系、樹脂系などの高分子化合物が使用できる。また、粘着層は、粘着物質を

含むコーティング液を用い、前記熱膨張性粘着層2に準じた方法により形成できる。

熱膨張性粘着層2の厚みは、熱膨張性微小球の発泡又は膨張後の凝集破壊による被着体への糊残りを防止する観点から、例えば300μm以下(5~300μm程度)、好ましくは10~150μm程度である。なお、熱膨張性層と粘着層とを分離して形成する場合、熱膨張性層の厚みは、例えば3~300μm、好ましくは5~150μm程度であり、粘着層の厚さは、例えば0.1~100μm、好ましくは0.5~30μm程度である。

セパレータ3としては、例えば、シリコーン系樹脂、長鎖アルキルアクリレート系樹脂、フッ素系樹脂などで代表される剥離剤により表面コートした基材；ボリエチレンやポリプロピレンなどの無極性ポリマーからなる粘着性の小さい基材などを使用できる。セパレータ3は、上記のように、基材1上に熱膨張性粘着層2などを転写(移着)する際の仮支持体として、また、実用に供するまで熱膨張性粘着層2などを保護する保護材として用いられる。セパレータ3は必ずしも設けなくてもよい。

なお、熱膨張性粘着層2(又は、熱膨張性層及び粘着層)は、基材1の片面のみならず、両面に形成することもできる。また、基材1の一方の面に熱膨張性粘着層2を設け、他方の面に熱膨張性微小球を含まない通常の粘着層を設けることもできる。さらに、基材1と熱膨張性粘着層2との間などに中間層を設けてよい。

図2は本発明の熱剥離型粘着シートの他の例を示す概略断面図である。この例では、基材1の一方の面上に、熱膨張性粘着層2が設けられ、その上にセパレータ3が積層されているとともに、基材1の他方の面上に粘着層4及びセパレータ3が積層されている。この粘着シートは、基材1の熱膨張性粘着層2が形成されている面とは反対側の面上に、粘着層4とセパレータ3が設けられている点でのみ、図1の粘着シートと相違する。

粘着層4は粘着性物質を含んでいる。この粘着性物質としては、前記熱膨張性粘着層2における粘着性物質と同様のものを使用できる。粘着層4の厚みは、被着体への貼着、被着体の切断及び切断片の剥離、回収などにおける操作性等を損

なわない範囲で適宜設定できるが、一般に 5 ~ 50  $\mu\text{m}$  程度である。粘着層 4 の形成は、前記熱膨張性粘着層 2 に準じた方法により行うことができる。セパレータ 3 としては、前記熱膨張性粘着層 2 上のセパレータ 3 と同様のものを使用できる。このような粘着シートは、粘着層 4 を利用することにより、台座面に固定して使用することができる。

図 3 及び図 4 は、図 1 の熱剥離型粘着シートの使用状態を示す説明図である。より詳細には、図 3 は、図 1 の熱剥離型粘着シートに被着体を貼着保持し、所定寸法に切断した状態を示す概略断面図であり、図 4 は、図 3 の状態から、さらに加熱処理及び伸張処理を施した後の状態を示す概略断面図である。

図 3において、5 は被着体（被切断体）を示し、6 は被着体 5 の切断線を示す。また、図 4において、7 は被着体 5 が切断されて形成された切断片を示す。

熱剥離型粘着シートの粘着層（熱膨張性粘着層 2）と被着体 5 との貼着は、例えば、ゴムローラ、ラミネートロール、プレス装置などの適宜な押圧手段で圧着処理する方式などにより行うことができる。なお、貼着処理の際、必要ならば、15 粘着性物質のタイプに応じて、熱膨張性微小球が膨張しない温度範囲で加熱したり、水や有機溶剤を塗布して粘着性物質を賦活させたりすることもできる。

被着体 5 の切断は、慣用の切断手段により行うことができる。加熱処理の条件は、被着体 5（又は切断片 7）の表面状態や耐熱性、熱膨張性微小球の種類、粘着シートの耐熱性などにより適宜設定できるが、一般的な条件は、温度 350 °C 以下、処理時間 5 分以下であり、特に温度 100 ~ 200 °C、処理時間 1 ~ 90 秒程度が好ましい。加熱処理は、粘着シートの使用目的に応じて適宜な段階で行うことができる。また、加熱方式としては、熱風加熱方式、熱板接触方式、赤外線加熱方式などが挙げられるが、熱膨張性層が均一に発泡乃至膨張し、かつ被着体を汚染したり破損するものでなければ特に限定されない。

25 粘着シートの伸張処理は、例えば、シート類を二次元的に伸張させる際に用いる慣用の伸張手段を使用することにより行うことができる。

本発明の熱剥離型粘着シートは、粘着物質を含む粘着層を有するので、被着体 5 の切断加工時に、被着体 5 のズレや剥離を起こすことなく、所定の寸法に切断できる。また、熱膨張性微小球を含む熱膨張性層を有するので、加熱処理により、

熱膨張性微小球が速やかに発泡又は膨張し、前記熱膨張性層が体積変化して凹凸状の三次元構造が形成され、切断された切断片7との接着面積ひいては接着強度が大幅に低下する。この際、基材1が耐熱性を有しているため、前記加熱処理により基材が変形したりせず、粘着シート表面の平滑性を保持できる。しかも、本発明の熱剥離型粘着シートでは、基材1が伸縮性を有しているので、面方向に伸張処理を施すことにより、各切断片7間を容易に所望する間隔にまで拡大することができる。かくして、上記加熱処理による接着強度の著しい低下と伸張処理による切断片間の間隔の拡大とにより、切断片7の剥離、回収工程における操作性及び作業性が大幅に改善され、生産効率も大きく向上できる。

本発明の熱剥離型粘着シートは、被着体を永久的に接着させる用途にも使用できるが、被着体を所定期間接着すると共に、接着目的を達成した後には、その接着状態を解除することが要求若しくは望まれる用途に適している。このような用途の具体例としては、半導体ウェハ固定材のほか、各種の電気装置、電子装置、ディスプレイ装置等の組立工程における部品搬送用、仮止め用等のキャリアテーブ、借り止め材又は固定材；金属板、プラスチック板、ガラス板等の汚染損傷防止を目的とした表面保護材又はマスキング材などが挙げられる。特に、電子部品の製造工程において、半導体チップなどの切断片の側面を掴んで剥離回収するピックアップ回収方式を採用する場合や、積層コンデンサチップの回収などに好適に使用できる。

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下、「部」は「重量部」を意味する。

#### 実施例 1

アクリル酸2-エチルヘキシル40部、アクリル酸エチル60部及びアクリル酸ヒドロキシエチル3部からなるアクリル系共重合体100部を含むトルエン溶液に、ロジンフェノール系粘着付与剤10部とイソシアネート系架橋剤2部とを配合して、アクリル系感圧粘着剤のトルエン溶液を得た。次いで、この溶液に熱膨張性微小球（商品名：マツモトマイクロスフェアF-30、松本油脂製薬（株）製）25部を加えて塗布液を調製した。

ポリプロピレンよりなるハードセグメント 50 部とエチレン-プロピレン共重体よりなるソフトセグメント 50 部とを有する樹脂（商品名：KS-221P、ハイモント社製、MFR 2.5、密度 0.89 g/cm<sup>3</sup>）を押出成形して厚さ 75 μm のポリオレフィンフィルムを作製し、このフィルムの片面に、コロナ処理を施した。

表面にシリコーン処理を施したポリエステルフィルムに前記塗布液を塗布、乾燥させて、厚さ 40 μm の熱膨張性粘着層を形成し、この熱膨張性粘着層を前記ポリオレフィンフィルムのコロナ処理面に転写（移着）して熱剥離型粘着シートを得た。

10 実施例 2

シリコーンゴム粘着剤 100 部のトルエン溶液にシリコーン硬化剤 0.9 部を配合してシリコーン系感圧粘着剤のトルエン溶液を得た。次いで、この溶液に、熱膨張性微小球（商品名：マツモトマイクロスフェア F-50、松本油脂製薬（株）製）30 部を加えて塗布液を調製した。

15 シリコーンゴムコンパウンド（商品名：KE 931-U、信越化学工業（株）製）を押出成形して、厚さ 2 mm のシリコーンゴムシートを得た。

このシリコーンゴムシートに前記塗布液を塗布、乾燥させて、厚さ 45 μm の熱膨張性粘着層を有する熱剥離型粘着シートを得た。

実施例 3

20 アクリル酸 2-エチルヘキシル 75 部、アクリル酸エチル 25 部、メタクリル酸メチル 3 部及びアクリル酸ヒドロキシエチル 5 部からなるアクリル系共重合体 100 部を含むトルエン溶液に、テルベンフェノール系粘着付与剤 10 部とイソシアネート系架橋剤 2.5 部とを配合して、アクリル系感圧粘着剤のトルエン溶液を得た。次いで、この溶液に熱膨張性微小球（商品名：マツモトマイクロスフェア F-30、松本油脂製薬（株）製）30 部を加えて塗布液を調製した。

軟質ポリオレフィン樹脂（商品名：CAP 350、宇部レキセン（株）製）を中間層基材とし、ポリエチレンとの共押出し成形により、総厚さ 100 μm のポリエチレン／軟質ポリオレフィン樹脂（CAP 350）／ポリエチレンの層構成からなる 3 層フィルムを得た。

表面にシリコーン処理を施したポリエステルフィルムに前記塗布液を塗布、乾燥させて、厚さ  $35 \mu\text{m}$  の熱膨張性粘着層を形成し、この熱膨張性粘着層を前記 3 層フィルムの表面に転写（移着）して熱剥離型粘着シートを得た。

#### 比較例 1

5 基材として、ポリオレフィンフィルムに代えて、厚さ  $25 \mu\text{m}$  の軟質ポリ塩化ビニル（商品名：KM フィルム、三菱化成ビニル製）を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、熱剥離型粘着シートを得た。

#### 比較例 2

10 基材として、シリコーンゴムシートに代えて、厚さ  $75 \mu\text{m}$  のポリエステルフィルム（商品名：ルミラー S-10、東レ（株）製）を用いた以外は実施例 2 と同様の操作を行い、熱剥離型粘着シートを得た。

#### 評価試験

15 実施例及び比較例で得られた各粘着シート（ $20 \text{ mm}$  幅）の熱膨張性粘着層面を厚さ  $25 \mu\text{m}$  のポリエステルテープ（東レ（株）製、ルミラー S-10）に貼り着し、加熱前及び加熱後の  $180^\circ\text{C}$  ピール接着力（粘着力）（ $\text{N}/20 \text{ mm}$ ）  
（剥離速度  $300 \text{ mm}/\text{分}$ 、 $23^\circ\text{C}$ ）を測定した。また、ダイシングリングに貼り付けた各粘着シートを、ダイボンダー（CSP-100、NEC 機械）に装着して、 $10 \text{ mm}$  引き落とすことにより、加熱前及び加熱後における基材の伸び性の有無を調べると共に、加熱後における粘着シートの基材の変形の有無を目視観察した。

20 なお、加熱処理は、実施例 2 及び比較例 2 の粘着シートに対しては、 $130^\circ\text{C}$  のホットプレート上で 60 秒間行い、実施例 1、3 及び比較例 1 の粘着シートに対しては、 $100^\circ\text{C}$  のホットプレート上で 60 秒間行った。結果を表 1 に示す。

表1

	伸縮性 の有無	加熱後の基材 の変形	粘着力(N/20mm)	
			加熱前	加熱後
実施例 1	有	無	3.5	0.03
実施例 2	有	無	4.4	0.00
実施例 3	有	無	3.2	0.02
比較例 1	有	有	3.8	0.00
比較例 2	無	無	4.2	0.10

実施例 1、2 及び 3 の粘着シートでは、加熱処理の前後を問わず、粘着シート  
 5 自体に伸縮性が認められたのに対し、比較例 1 の粘着シートでは、加熱処理により基材フィルムが軟化して粘着シート自体の平滑性が失われた。また、比較例 2 の粘着シートには、伸縮性が認められなかった。なお、実施例及び比較例の何れの場合も、粘着力測定後のポリエステルテープに糊残りは認められなかった。

## 10 産業上の利用可能性

本発明の熱剥離型粘着シートによれば、被着体の切断加工により形成された切  
 断片間に十分な間隙を形成、確保でき、しかも、熱膨張性層を膨張させる際の加  
 热処理に耐え得る。そのため、被着体の切断加工により形成された切断片の剥離、  
 回収工程における操作性及び作業性を著しく高めることができ、ひいては、半導  
 15 体チップなどの切断片の生産性を大きく向上できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 基材の少なくとも一方の面に、熱膨張性微小球を含む熱膨張性層と粘着物質を含む粘着層が設けられた熱剥離型粘着シートであって、前記基材が耐熱性及び伸縮性を有する熱剥離型粘着シート。
- 5 2. 基材が、熱安定剤含有軟質塩化ビニルフィルム若しくはシート、伸縮性ポリエステルフィルム若しくはシート、軟質ポリオレフィンフィルム若しくはシート、ゴム系ポリマーシート又は前記基材材料からなる多層フィルム若しくはシートで構成されている請求の範囲第1項に記載の熱剥離型粘着シート。
- 10 3. 熱膨張性層と粘着層とが一体に形成されている請求の範囲第1項に記載の熱剥離型粘着シート。
4. 基材の一方の面に熱膨張性層と粘着層が設けられていると共に、基材の他方の面に粘着物質を含む粘着層が設けられている請求の範囲第1項に記載の熱剥離型粘着シート。

図 1

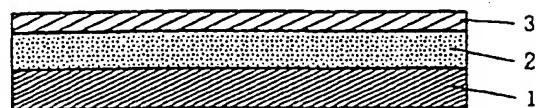


図 2

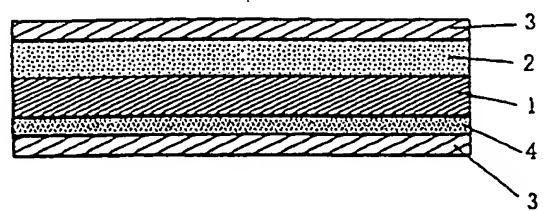


図 3

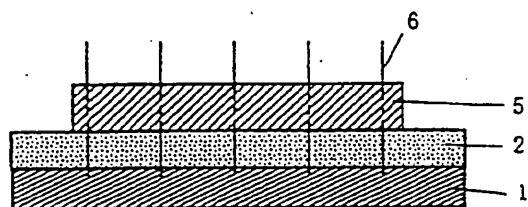
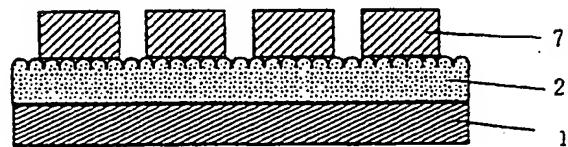


図 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> C09J7/02, B32B5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> C09J7/02, B32B5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L (QUESTEL)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-188756, A (Nitto Denko Corp.), 23 July, 1996 (23. 07. 96) (Family: none)	1-4
X	JP, 63-186791, A (Nitto Denko Corp.), 2 August, 1988 (02. 08. 88) (Family: none)	1-4
Y	JP, 7-179828, A (Nichiban Co., Ltd.), 18 July, 1995 (18. 07. 95) (Family: none)	1-4
Y	JP, 7-145357, A (Nitto Denko Corp.), 6 June, 1995 (06. 06. 95) (Family: none)	1-4
Y	JP, 7-61458, A (Nitto Denko Corp.), 7 March, 1995 (07. 03. 95) (Family: none)	1-4
P, A	JP, 10-335836, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 18 December, 1998 (18. 12. 98) (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search  
20 October, 1999 (20. 10. 99)Date of mailing of the international search report  
2 November, 1999 (02. 11. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl. C09J 7/02, B32B5/18

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl. C09J 7/02, B32B5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L (QUESTEL)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-188756, A (日東電工株式会社) 23. 7月. 1996 (23. 07. 96) (ファミリーなし)	1-4
X	JP, 63-186791, A (日東電気工業株式会社) 2. 8月. 1988 (02. 08. 88) (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 7-179828, A (ニチバン株式会社) 18. 7月. 1995 (18. 07. 95) (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 7-145357, A (日東電工株式会社) 6. 6月. 1995 (06. 06. 95) (ファミリーなし)	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 10. 99

国際調査報告の発送日

02.11.99

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 修

4V 7106  


電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-61458, A (日東電工株式会社) 7. 3月. 1995 (07. 03. 95) (ファミリーなし)	1-4
P, A	J P, 10-335836, A (日立化成工業株式会社) 18. 12月. 1998 (18. 12. 98) (ファミリーなし)	1-4